

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Patentschrift
⑯ DE 29 49 725 C2

⑮ Int. Cl. 3:

C 08 G 77/42

C 08 G 77/38

⑯ Aktenzeichen:
⑯ Anmeldetag:
⑯ Offenlegungstag:
⑯ Veröffentlichungstag:

P 29 49 725.4-44
11. 12. 79
19. 6. 81
21. 4. 83

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

Wacker-Chemie GmbH, 8000 München, DE

⑯ Erfinder:

Deubzer, Bernward, Dipl.-Chem. Dr., 8263 Burghausen, DE;
Wilhelm, Hermann, Braunau, AT; Piffer, Siegfried, 8263
Burghausen, DE

⑯ Entgegenhaltungen:

NICHTS-ERMITTELT

⑯ Verfahren zur Herstellung von mit Organo(poly)siloxan modifiziertem Polyester

DE 29 49 725 C2

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von mit Organo(poly)siloxan modifiziertem Polyester durch Umsetzung von verzweigtem, Si-gebundene Alkoxygruppen enthaltendem Organo(poly)siloxan mit alkoholische Hydroxylgruppen enthaltendem Polyester aus mindestens zwei Carboxylgruppen je Molekül enthaltender und von aliphatischen Mehrfachbindungen freier Carbonsäure und/oder deren Anhydrid und/oder deren Ester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkanolen und Alkohol mit mindestens zwei Hydroxylgruppen je Molekül als einzigen zur Herstellung des Polyesters verwendeten Reaktionsteilnehmern, dadurch gekennzeichnet, daß man als verzweigtes, Si-gebundene Alkoxygruppen enthaltendes Organo(poly)siloxan ein solches verwendet, dessen SiC-gebundene organische Reste mindestens zu 95% ihrer Anzahl aus Methylresten, wobei jeweils nur ein derartiger Rest an ein Si-Atom gebunden ist, und dessen Alkoxygruppen aus Methoxygruppen oder Äthoxygruppen oder Gemischen dieser Alkoxygruppen bestehen und das höchstens 0,5 Gew.-% Si-gebundene Hydroxylgruppen und nach Veraschung mindestens 40 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht vom jeweiligen Organo(poly)siloxan vor der Veraschung) SiO_2 enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Organo(poly)siloxan oder die Organo(poly)siloxane nach Veraschung 60 bis 70 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht vom Organo(poly)siloxan vor der Veraschung) SiO_2 enthält bzw. enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als verzweigtes, Si-gebundene Alkoxygruppen enthaltendes Organo(poly)siloxan ein solches verwendet, das dadurch hergestellt wurde, daß in eine mit einer Kolonne und ggf. Rückflußkühler ausgestattete und bereits gewünschtes Methyl(poly)siloxan mit Si-gebundenen Methoxy- und/oder Äthoxygruppen enthaltende Blase stetig Methanol und/oder Äthanol, Wasser und erforderlichenfalls saurer Katalysator, der die Kondensation von Si-gebundenen, kondensationsfähigen Gruppen fördert, in solchen Mengen eingeführt wurde, daß in der Blase stets mindestens 5 Gew.-% Alkanol und 0,001 bis 5 Gew.-% Katalysator, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von in der Blase vorhandenem Alkanol, Katalysator und Methyl(poly)siloxan vorliegen, der Inhalt der Blase zum Sieden unter Rückfluß erhitzt, Methyltrichlorsilan mindestens 1 m oberhalb des unteren Kolonnenendes in die Kolonne eingeführt und Methyl(poly)siloxan mit Si-gebundenen Methoxy- und/oder Äthoxygruppen im Maße seiner Bildung stetig aus der Blase abgezogen wurde.

Alkanolen und Alkohol mit mindestens zwei Hydroxylgruppen je Molekül als einzigen zur Herstellung vom Polyester verwendeten Reaktionsteilnehmern, herzustellen.

Organopolysiloxane mit Si-gebundenen Phenylgruppen, wie sie z.B. gemäß US-PS 28 42 522 zur Herstellung von mit Organopolysiloxan modifiziertem Polyester verwendet werden, sind nämlich verhältnismäßig schwer zugänglich.

Die Polyester gemäß US-PS 25 87 295 sind nicht nur mit Organopolysiloxan modifiziert, sie sind vielmehr auch ölmodifiziert.

Die mit Organopolysiloxan modifizierten Polyester gemäß US-PS 39 19 438 sind ungesättigt.

Die zur Herstellung von mit Organo(poly)siloxan modifiziertem Polyester gemäß US-PS 40 24 100 eingesetzten Organo(poly)siloxane sind linear und enthalten gemäß den in dieser Patentschrift angegebenen Druckschriften, wo solche Organo(poly)siloxane beschrieben werden, ebenfalls Si-gebundene Phenylgruppen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von mit Organo(poly)siloxan modifiziertem Polyester durch Umsetzung von verzweigtem, Si-gebundene Alkoxygruppen enthaltendem Organo(poly)siloxan mit alkoholische Hydroxylgruppen enthaltendem Polyester aus mindestens zwei Carboxylgruppen je Molekül enthaltender und von aliphatischen Mehrfachbindungen freier Carbonsäure und/oder deren Anhydrid und/oder deren Ester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkanolen und Alkohol mit mindestens zwei Hydroxylgruppen je Molekül als einzigen zur Herstellung vom Polyester verwendeten Reaktionsteilnehmern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als verzweigtes, Si-gebundene Alkoxygruppen enthaltendes Organo(poly)siloxan solches verwendet wird, dessen SiC-gebundene organische Reste mindestens zu 95% ihrer Anzahl aus Methylresten, wobei jeweils nur ein derartiger Rest an ein Si-Atom gebunden ist, und dessen Alkoxygruppen aus Methoxy- oder Äthoxygruppen oder Gemischen dieser Alkoxygruppen bestehen und das höchstens 0,5 Gewichtsprozent Si-gebundene Hydroxylgruppen und nach Veraschung mindestens 40 Gewichtsprozent (bezogen auf das Gewicht vom jeweiligen Organo(poly)siloxan vor der Veraschung) SiO_2 enthält.

Vorzungweise enthalten die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten, verzweigten, Si-gebundene Methoxy- und/oder Äthoxygruppen enthaltenden Monomethyl(poly)siloxane nach Veraschung, also nach Verbrennung vom jeweiligen Organo(poly)siloxan, 60 bis 70 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht vom jeweiligen Organo(poly)siloxan, SiO_2 . Der SiO_2 -Gehalt nach der Veraschung vom Organo(poly)siloxan kann gravimetrisch bestimmt werden.

Die Herstellung von bei dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbarem Organo(poly)siloxan kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Ein solches Verfahren ist z. B. die Teilhydrolyse von Methyltrimethoxsilan oder Methyltriäthoxsilan oder einem Gemisch aus solchen Silanen in einem solchen Ausmaß, daß nach Veraschung vom Teilhydrolysat mindestens 40 Gewichtsprozent, vorzungweise 60 bis 70 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das Gewicht vom jeweiligen Teilhydrolysat vor der Veraschung, SiO_2 vorliegen.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von bei dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbarem Organopolysiloxan ist z. B. ein Verfahren zur kontinuierlichen

Es bestand die Aufgabe, mit verzweigtem Organo(poly)siloxan, das zumindest im wesentlichen frei von Si-gebundenen Phenylgruppen ist, modifizierten Polyester aus mindestens zwei Carboxylgruppen je Molekül enthaltender und von aliphatischen Mehrfachbindungen freier Carbonsäure und/oder deren Anhydrid und/oder deren Ester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden

3
 Herstellung von Alkoxy(poly)siloxan durch Umsetzung von Methyltrichlorsilan mit Methanol und/oder Äthanol und Wasser in einer mit Rückflußkühler versehenen und bei erhöhter Temperatur gehaltenen Kolonne, wobei das Methyltrichlorsilan am Kopf der Kolonne, Methanol und/oder Äthanol in Gasform von unten oder an einer Stelle zwischen dem unteren Ende und dem oberen Ende des untersten Drittels der Länge der Kolonne und Wasser an einer beliebigen Stelle der Kolonne eingeführt werden, das Reaktionsprodukt aus dem unteren Ende bzw. unterhalb der Einführungsstelle vom Alkanol aus der Kolonne geführt wird, mindestens zwei Drittel der Strecke zwischen dem Eintritt vom Alkanol und dem Eintritt des Silans in die Kolonne, die Kolonne über ihren gesamten Innenquerschnitt bei einer Temperatur von mindestens $1/2^{\circ}\text{C}$ oberhalb des Siedepunkts des Alkanols bzw. Alkanolgemisches bei dem jeweils in der Kolonne herrschendem Druck gehalten wird und während der Umsetzung stets unter Rückfluß siedendes, überschüssiges Alkanol am Kolonnenkopf zugegen ist (US-PS 37 92 071).

Nach dem bevorzugten Verfahren zur Herstellung von bei dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbarem Organo(poly)siloxan wird in eine mit einer Kolonne und gegebenenfalls Rückflußkühler ausgestattete und bereits gewünschtes Methyl(poly)siloxan mit Si-gebundenen Methoxy- und/oder Äthoxygruppen enthaltende Blase stetig Methanol und/oder Äthanol, Wasser und erforderlichenfalls saurer Katalysator, der die Kondensation von Si-gebundenen, kondensationsfähigen Gruppen fördert, in solchen Mengen eingeführt, daß in der Blase stets mindestens 5 Gewichtsprozent Alkanol und 0,001 bis 5 Gewichtsprozent Katalysator, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von in der Blase vorhandenem Alkanol, Katalysator und Methyl(poly)siloxan vorliegen, der Inhalt der Blase zum Sieden unter Rückfluß erhitzt. Methyltrichlorsilan mindestens 1 m oberhalb des unteren Kolonnenendes in die Kolonne eingeführt und Methyl(poly)siloxan mit Si-gebundenen Methoxy- und/oder Äthoxygruppen im Maße seiner Bildung stetig aus der Blase abgezogen (DE-OS 28 06 036 oder US-Anmeldung S.N. 9 73 982, angemeldet 28. Dezember 1978).

Als alkoholische Hydroxylgruppen enthaltende Polyester aus mindestens zwei Carboxylgruppen je Molekül enthaltender und von aliphatischen Mehrfachbindungen freier Carbonsäure, also gesättigter Dicarbonsäure oder gesättigter Polycarbonsäure, und/oder deren Anhydrid und/oder deren Ester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkanolen und Alkohol mit mindestens zwei Hydroxylgruppen je Molekül, also Dialkohol oder Polyalkohol, als einzigen zur Herstellung der Polyester verwendeten Reaktionsteilnehmern, können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die gleichen Polyester der umstehend definierten Art, also unmodifizierte, alkoholische Hydroxylgruppen enthaltende, gesättigte Polyester eingesetzt werden, die auch nach den bisher bekannten Verfahren mit Organosiliciumverbindungen modifiziert werden konnten.

Beispiele für mindestens zwei Carboxylgruppen je Molekül enthaltende und von aliphatischen Mehrfachbindungen freie Carbonsäuren und/oder deren Anhydride bzw. deren niedere Ester, die als eine Art der Reaktionsteilnehmer bei der Herstellung von bei dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Polyestern eingesetzt werden können, sind somit aliphatische Dicarbonsäuren, wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Seba-

cinsäure, Decandicarbonsäuren, Dodecandicarbonsäuren und 2,2,4-Trimethyladipinsäure, sowie aromatische Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride bzw. deren Ester bzw. Polycarbonsäuren, wie Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Naphthalindicarbonsäuren, Trimellitsäure, Dimethylterephthalat und 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure.

Es können Gemische aus verschiedenen aliphatischen und/oder aromatischen, mindestens zwei Carboxylgruppen je Molekül enthaltenden und von aliphatischen Mehrfachbindungen freien Carbonsäuren und/oder derer Anhydride und/oder Estern bei der Herstellung von bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetztem Polyester eingesetzt werden.

11 Beispiele für Alkohole mit mindestens zwei Hydroxylgruppen je Molekül, die als andere Art der Reaktionsteilnehmer bei der Herstellung von bei dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Polyestern eingesetzt werden können, sind Trimethyloolpropan, Pentaerytrit, Glycerin, Dimethylocyclohexan und Äthylenglykol.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Polyester vorzugsweise in Mengen von 10 bis 90 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht von Polyester und verzweigten, Si-gebundenen Methoxy- und/oder Äthoxygruppen enthaltenden Monomethyl-(poly)siloxan, eingesetzt.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polyester können niedriger molekular sein und mehr Hydroxylgruppen enthalten als Polyester, die nach den bisher bekannten Verfahren mit Organosiliciumverbindungen modifiziert werden konnten. Dies ermöglicht die im Hinblick auf Rohstoffeinsparung und Umweltschutz bedeutsame Herstellung von Systemen mit hohem Feststoffgehalt, die jedoch leicht aushärtbar und wegen ihrer starken Vernetzung beständig gegen Hydrolyse und unempfindlich gegen Verschmutzung sind.

Die Umsetzung von Polyester mit Organo(poly)siloxan kann ebenfalls auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auf die gleiche Weise und unter den gleichen Bedingungen, also z. B. gegebenenfalls in den gleichen Lösungsmitteln, wie Äthylglykolacetat und/oder n-Butylglykol oder Testbenzin, in Gegenwart der gleichen Kondensationskatalysatoren, wie Tetraisopropyltitannat, und den gleichen erhöhten Temperaturen, erfolgen wie bei den bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von mit Organo(poly)siloxan modifiziertem Polyester.

Die erfindungsgemäß hergestellten, mit Organo(poly)siloxan modifizierten Polyester sind hydrophoben und wetterbeständiger als vergleichbare Polyester, die mit Si-gebundene Phenylgruppen enthaltenden Organopolysiloxan modifiziert sind.

Die erfindungsgemäß hergestellten, mit Organo(poly)siloxan modifizierten Polyester eignen sich z. B. zur Beschichtung von beispielsweise Holz, Organopolysiloxanelastomeren oder Aluminium und als Bindemittel für Glimmer, Glasfasern, Steinwolle, Magnesiumoxyd oder Siliciumdioxyd, insbesondere bei der Herstellung von Elektroisolierstoffen.

60 In dem folgenden Beispiel beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen auf das Gewicht, soweit nichts anderes angegeben ist.

Herstellung von Ausgangsmaterial

65 660 Teile Trimethyloolpropan, 132 Teile Adipinsäure und 308 Teile Isophthalsäure werden in an sich bekannter Weise bis zur Erreichung einer Säurezahl von 10 miteinander umgesetzt und mit Äthylglykolacetat auf

29 49 725

5

einen Feststoffgehalt von 60% verdünnt.

Beispiel

150 Teile dieser Lösung werden mit 54 Teilen eines, gemäß DE-OS 28 06 034 hergestellten, verzweigten, Si-gebundene Äthoxygruppen als Alkoxygruppen enthaltendem Organo(poly)siloxans, dessen SiC-gebundene organische Reste zu 100% ihrer Anzahl aus Methylresten bestehen, von denen jeweils ein Rest an jedes Si-Atom gebunden ist, das nach Veraschung 61%, bezogen auf das Gewicht dieses Organo(poly)siloxans vor der Veraschung, SiO₂ und 0,3% Si-gebundene Hydroxylgruppen enthält und eine kinematische Viskosität von 20 mm² · s⁻¹ bei 25°C aufweist, 36 Teilen n-Butylglykol sowie 0,06 Teilen Tetraisopropyltitannat

6

vermischt und auf 140 bis 150°C erwärmt, bis eine klare Lösung entsteht.

Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten Organo(poly)siloxan-Polyesters

Die so erhaltene klare Lösung wird mit Titandioxyd im Gewichtsverhältnis von 1 : 1 des in ihr enthaltenen mit Organo(poly)siloxan modifizierten Polyesters vermischt und auf Stahlblech mittels einer Rakel aufgetragen. Dort wird der Film in einem Umluftrockenschrank 2 Minuten auf 260°C erwärmt. Er hat dann eine Dicke von 30 Mikron und eine Bleistifthärte von 8 H. Er kann auch durch 200 Doppelriebe mittels eines mit Methyläthylketon getränkten Wattebausches nicht entfernt werden, was seine völlige Aushärtung beweist.